

6个聚合物胞腔理论状态方程的分子参数比较

仲崇立 叶庆国 王玲梅

(青岛化工学院计算机与化工研究所, 青岛, 266042)

陈效宁

(宁波化工设计研究院, 宁波, 315000)

摘要 利用 Zoller 提供的 PBD 和 PI 两种聚合物系列样品的 $P-V-T$ 数据, 对 Cell、Flory、SS、SHT、SHTF 和 OCM 6 个状态方程的分子参数及其随链结构变化的规律作了比较, 得到了一些有益的结论。

关键词 胞腔理论, 状态方程, 分子参数, 聚合物

1 前言

状态方程被广泛用于描述流体的热力学性质。对于聚合物, 由于其分子复杂, 不能用一般的模型描述, 需针对其结构特点开发特殊的模型。目前, 胞腔理论被广泛用于聚合物体系性质的描述, 在此基础上建立了许多重要的理论模型, 如 Flory 方程^[1]、Simha 和 Somcynsky 的空穴理论状态方程^[2](简称 SS 方程)。最近, 作者通过将不完全晶体热缺陷统计理论借用到聚合物液体中, 建立了简化空穴理论状态方程^[3~5](SHT 和 SHTF 方程)及提出了开放胞腔的概念, 在此基础上建立了理论基础和精度更好的开放胞腔模型状态方程(简称为 OCM 方程)^[6]。在前文中^[7], 作者对上述 5 个方程及 Sanchez 和 Lacombe 的晶格流体模型(简称 SL 方程)^[8]的理论基础、假设、优缺点及计算精度作了比较、评价。本文拟利用 Zoller^[9]报道的聚丁二烯(PBD)和聚异戊二烯(PI)两种高弹体的不同微观结构的系列样品的 $P-V-T$ 数据对上述 5 个建立在胞腔概念基础上的状态方程及 Prigogine^[10]的胞腔模型(简称 Cell 方程)的分子参数及其随链结构变化的规律性加以比较和分析, 使人们对这些常用的聚合物状态方程有一个更全面的了解。

2 Zoller 的实验数据^[9]

Zoller^[9]系统地测定了聚丁二烯(PBD)和聚异戊二烯(PI)两种高弹体不同微观结构系列样品的 $P-V-T$ 数据。表 1 给出了 PBD 样品的特性数据。其中第二、三、四列分别为丁二烯在 1,2 位加成、顺 1,4 位加成和反 1,4 位加成的百分含量。表 2 列出了 PI 的相应特性数据。由于实验数据点太多(2500 个), Zoller 未给出具体的实验数据表, 但给出了用 Tait 方程分别关联这些样品而得到的 Tait 方程参数。由于 Tait 方程的关联精度在实验误差以内^[9], 因此, 由其反算出的数据可认为是实验数据。本文所用的数据就是用 Tait 方程及 Zoller 报道的这些样品的 Tait 方程参数^[9]计算得到的。

Zoller 的实验数据的温度范围为室温到 200℃, 压力范围为常压到 200 MPa, 可见具有广泛的温度和压力范围。

表 1 聚丁二烯的特性表

样品代码	1,2 位/%	顺 1,4 位/%	反 1,4 位/%	M_n	M_w	$T_g/^\circ\text{C}$
PBD-8	8	40	52	123600	139800	-94
PBD-24	24	30	46	164500	168000	-85
PBD-40	40	22	38	103918	110844	-70
PBD-50	50	18	32	137500	140500	-61
PBD-87	87	5	8	127000	129500	-14

表 2 聚异戊二烯样品的特性表

样品代码	3,4 位/ 1,2 位	顺 1,4 位/%	反 1,4 位/%	M_n	M_w	$T_g/^\circ\text{C}$
PI-8	8/0	76	16	124730	172695	-63
PI-14	14/1	69	16	123911	133806	-59
PI-41	41/1	42	16	123645	132125	-37
PI-56	56/4	28	12	130754	140538	-20

从表 1、表 2 不难看出, Zoller 提供的 PBD 和 PI 两种高弹体系列样品的微观结构是系统变化的, 因此在用理论方程描述这些样品的 $P-V-T$ 数据时, 其分子参数也应是系统变化的, 这是对理论模型的一个严格检验。Zoller^[9] 虽然用这些实验数据对一些理论模型的宏观参数作了检验, 但宏观参数不能直观、具体地反映微观结构。本文拟利用这些有价值的实验数据,

选择一个统一的比较基准, 从微观结构及分子参数角度对常用的 6 个建立在胞腔概念基础上的状态方程作系统分析比较, 得出一些有益的结论。

3 胞腔理论状态方程

本文拟考察的模型为 Cell^[10]、Flory^[11] 和 SS^[2] 方程及作者开发的 3 个模型 SHT^[3,4]、SHTF^[5] 和 OCM^[6] 方程。关于这些状态方程的理论基础、假设、优缺点及计算精度等, 在前文中已作了详细介绍和评价^[7], 这里不再赘述。

表 3 给出了这 6 个方程的形式及参数, 有兴趣的读者可参看本文给出的原始文献。

表 3 6 个胞腔理论状态方程及其分子参数

Cell 方程(Prigogine, et al.) ^[9]		
$\frac{\bar{P}\bar{V}}{\bar{T}} = \frac{\bar{V}^{1/3}}{\bar{V}^{1/3}-0.8909} - \frac{2}{\bar{T}} \left(\frac{1.2045}{\bar{V}^2} - \frac{1.011}{\bar{V}^4} \right)$	$\bar{T} = T/T^*, T^* = qz\epsilon^*/C_s R$ $\bar{P} = P/P^*, P^* = qz\epsilon^*/v^*$ $\bar{V} = V/V^*, V^* = v^*/M_o$	$qz = z - 2 + 2/s, s: \text{每个分子有效链段数}$ $\epsilon^*, v^*, C_s: \text{特征分子参数}$ $M_o: \text{每个链段摩尔质量}$ $z: \text{配位数(取为 12)}$
Flory 方程(Flory) ^[11]		
$\frac{\bar{P}\bar{V}}{\bar{T}} = \frac{\bar{V}^{1/3}}{\bar{V}^{1/3}-1} - \frac{1}{\bar{V}\bar{T}}$	$\bar{T} = T/T^*, T^* = qz\epsilon^*/2C_s R$ $\bar{P} = P/P^*, P^* = qz\epsilon^*/2v^*$ $\bar{V} = V/V^*, V^* = v^*/M_o$	$\epsilon^*, v^*, C_s: \text{特征分子参数}$ 其他参数定义同上, $z=12$
SS 方程(Simha 和 Somcynsky) ^[2]		
$\frac{\bar{P}\bar{V}}{\bar{T}} = \frac{(y\bar{V})^{1/3}}{[(y\bar{V})^{1/3}-0.8909y]} - \frac{2y}{\bar{T}} \left(\frac{1.2045}{(y\bar{V})^2} - \frac{1.011}{(y\bar{V})^4} \right)$ 和 $\frac{1}{3C_s} [1 + \ln(1-y)/y]$ $= \frac{[(y\bar{V})^{1/3}-0.8909y]}{[(y\bar{V})^{1/3}-0.8909y]} - \frac{y}{6T} \left(\frac{2.409}{(y\bar{V})^2} - \frac{3.033}{(y\bar{V})^4} \right)$	$\bar{T} = T/T^*, T^* = qz\epsilon^*/C_s R$ $\bar{P} = P/P^*, P^* = qz\epsilon^*/v^*$ $\bar{V} = V/V^*, V^* = v^*/M_o$	$\epsilon^*, v^*, C_s: \text{特征分子参数}$ $qz, M_o: \text{定义同上, } z=12$ SS 方程应用时需联立求解这两个方程
SHT 方程(仲崇立等) ^[3,4]		
$\frac{\bar{P}\bar{V}}{\bar{T}} = \frac{(y\bar{V})^{1/3}}{(y\bar{V})^{1/3}-0.9165y} + \frac{2y}{\bar{T}(y\bar{V})^2} \left[\frac{1.1394}{(y\bar{V})^2} - 1.5317 \right]$ 其中 $y = 1 - e^{-C_s/2\bar{T}}$	$\bar{T} = T/T^*, T^* = qz\epsilon^*/C_s R$ $\bar{P} = P/P^*, P^* = qz\epsilon^*/v^*$ $\bar{V} = V/V^*, V^* = v^*/M_o$	$\epsilon^*, v^*, C_s: \text{特征分子参数}$ $qz, M_o: \text{定义同上, } z=8$
SHTF 方程(仲崇立, 韩方煜) ^[5]		
$\frac{\bar{P}\bar{V}}{\bar{T}} = \frac{(y\bar{V})^{1/3}}{(y\bar{V})^{1/3}-0.9165y} + \frac{2y}{\bar{T}(y\bar{V})^2} \left[\frac{1.1394}{(y\bar{V})^2} - 1.5317 \right]$ 其中 $y = \frac{\{0.5a-2+[(2-0.5a)^2+4a-4]^{0.5}\}}{2(a-1)}$ $a = \exp(-C_s/2\bar{T})$	$\bar{T} = T/T^*, T^* = qz\epsilon^*/v^*$ $\bar{P} = P/P^*, P^* = qz\epsilon^*/v^*$ $\bar{V} = V/V^*, V^* = v^*/M_o$	$\epsilon^*, v^*, C_s: \text{特征分子参数}$ $qz, M_o: \text{定义同上, } z=8$

(续表)

OCM 方程(仲崇立等)^[6]

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{(y\tilde{V})^{1/3}}{[(y\tilde{V})^{1/3} - 0.8909] \tilde{T}(y\tilde{V})^2} + \frac{2y}{\tilde{T}(y\tilde{V})^2} + \left[\frac{1.011}{(y\tilde{V})^2} - 1.2045 \right] \quad \tilde{T} = T/T^*, T^* = qz\epsilon^*/C_i R \quad \epsilon^*, v^*, C_i, \text{特征分子参数}$$

$$\text{和 } \frac{1}{3C_i} \left[\frac{s-1}{s} + \frac{\ln(1-y)}{y} \right] = \frac{y}{6\tilde{T}(y\tilde{V})^2} \left[2.405 - \frac{3.033}{(y\tilde{V})^2} \right] \quad \tilde{P} = P/P^*, P^* = qa\epsilon^*/v^* \quad \beta \text{ 为空间结构因子, 取为 } 0.2$$

$$+ \frac{[0.8909y(y\tilde{V})^{-1/3} - 1/3]}{[1 - 0.8909y(y\tilde{V})^{-1/3}]} + RR \quad \tilde{V} = V/V^*, V^* = v^*/M_0 \quad qz, M_0: \text{定义同上}, z = 12$$

$$\text{其中 } RR = \frac{1+U}{3ye^U(10.7\beta)^{-1} + 3(1-y)}, U = \frac{0.0052C_i y}{2\tilde{T}(1-y)} \quad \text{应用时需联立求解二个方程}$$

4 计算结果及分子参数比较

4.1 分子参数的回归方法

本文考察的 6 个状态方程中均有 3 个分子参数,即链段的特征能量参数 ϵ^* 、特征体积参数 v^* 和有效外自由度参数 C_i 。为了便于比较,本文统一取各样品的平均聚合度为各状态方程的有效链段数,这样,不同方程的 ϵ^* 、 v^* 和 C_i 均为相同大小链节的特征值,便于比较和分析。

本文在回归状态方程中参数时,以密度偏差为目标函数,形式如下:

$$O.F. = \sum |\rho_i^{\text{calc}} - \rho_i^{\text{exp}}| / \rho_i^{\text{exp}} \times 100$$

式中, $O.F.$ 为目标函数; ρ 为密度。

利用 Marquardt^[11]非线性回归方法同时拟合全部 $P-V-T$ 实验数据得到 ϵ^* 、 v^* 和 C_i 。

4.2 分子参数的物理意义及其与聚合物链结构的对应关系

分子参数 ϵ^* 代表聚合物中非键合的重复链节间的相互作用力大小,与聚合物的种类及链结构有着紧密联系。分子参数 v^* 反映聚合物中每个重复链节所占体积的大小,同聚合物链的空间结构有直接关系,如支链聚乙烯的 v^* 大于线型聚乙烯的 v^* 。分子参数 C_i 反映聚合物每个重复链节的“自由”程度,与聚合物的交联情况、柔性等结构因素有关。显然,分子参数 ϵ^* 、 v^* 和 C_i 均同聚合物的种类及链结构有关,在一定程度上可反映出聚合物的微观结构特征。因而,对于由同种单体聚合形成的聚合物,

若单体聚合的形式和方位不同,则形成的链的微观结构就不同,其相应的分子参数亦有差别,且应随链结构的规律变化而作规律性变化。

本文涉及的两个聚合物,其不同样品的微观结构是规律性变化的。表 1 给出的 PBD 结构特性表明,其样品是按丁二烯 1,2 位加成的百分含量增加而规律变化。根据聚丁二烯的结构特性,可以分析出其分子参数 ϵ^* 应按表 1 给出的样品顺序单调变小, v^* 单调减小, C_i 单调变小。表 2 的 PI 特性数据表明,其结构按异戊二烯 3,4 位加成的百分含量增加,顺 1,4 位加成的百分含量减小而规律变化。经分析,其分子参数 ϵ^* 应按顺序单调变大, v^* 单调减小, C_i 单调变大。下面用上述 6 个状态方程,分别关联这些聚合物样品的 $P-V-T$ 数据,考察其分子参数变化规律是否正确。

4.3 计算结果

表 4 给出了 6 个状态方程拟合得到的分子参数及密度百分相对偏差。下面分别予以分析、比较和说明。

(1) SHT 方程 从表 4 可见,对于聚丁二烯,随着样品微观结构的规律性变化(1,2 位加成 PBD 百分含量增加),除 PBD-24 的 v^* 异常外,参数 ϵ^* 和 C_i 依次减小,特征体积参数 v^* 依次增大。对于聚异戊二烯(PI),除 PI-14 的参数异常外, ϵ^* 和 C_i 依次增大, v^* 依次减小。可见 SHT 方程的参数随样品微观结构的变化是有规律的,规律性与上面的理论分析结果一致,并且计算结果与实验值吻合较好。

(2) OCM 方程 从表 4 可见,OCM 方程

的分子参数变化规律及出现异常的地方与 SHT 方程一致,计算精度较好。值得说明的是,本工作中 OCM 方程中的参数 β 取为 0.2,因此,牺牲了一定的精度,对分子参数的数值亦有一定影响。

(3) SHTF 方程 该方程对于 PBD 样品,其分子参数值随 1,2 位加成 PBD 含量的增加, ϵ^* 和 C_i 单调减小, v^* 单调增大,规律十分好,但计算精度略差。对于 PI,其分子参数变化规律与前述两方程一致,计算精度较好。

(4) Cell 和 Flory 方程 Cell 方程和 Flory 方程的分子参数的变化规律与 SHT 方程和 OCM 方程完全相同,但 Flory 方程的计算精度

明显不如 Cell 方程。这主要是由于 Flory 方程中所采用的晶格能表达式所致,该表达式在低密度时较符合实际情况,而本文所用的实验数据处于高弹态,密度较大,因此 Flory 方程计算精度较差。

(5) SS 方程 从表 4 可见,对于 PBD、SS 方程的分子参数变化规律非常好,随着 1,2 位加成 PBD 含量的增加, ϵ^* 和 C_i 单调增加且计算结果与实验数据十分吻合。对于 PI,类似于前述 5 个方程,除 PI-14 的分子参数出现异常外,其他样品参数变化规律较好,计算精度令人十分满意。

表 4 6 个方程的分子参数及密度计算偏差

样品代码	ϵ^* ①	v^* ②	C_i	$AAD\rho$ ③	ϵ^*	v^*	C_i	$AAD\rho$
Cell 方程					Flory 方程			
PBD-8	36162	56.70	1.052	0.076	52870	51.37	0.470	0.26
PBD-24	35010	56.95	1.010	0.063	50730	51.57	0.449	0.27
PBD-40	33670	56.93	0.959	0.077	48148	51.51	0.423	0.28
PBD-50	32192	57.06	0.905	0.063	45322	51.59	0.395	0.29
PBD-87	30032	57.68	0.833	0.110	41574	52.06	0.360	0.30
PI-8	40054	72.19	1.108	0.098	55539	65.25	0.478	0.28
PI-14	42478	72.48	1.186	0.087	59591	64.70	0.514	0.25
PI-41	42068	71.50	1.175	0.080	58997	64.70	0.509	0.26
PI-56	43475	71.41	1.237	0.092	62129	64.66	0.544	0.26
SS 方程					SHT 方程			
PBD-8	46980	58.93	0.654	0.029	46792	56.51	1.109	0.083
PBD-24	45421	59.23	0.621	0.034	45732	56.67	1.086	0.104
PBD-40	43633	59.25	0.581	0.036	44435	56.55	1.055	0.084
PBD-50	41548	59.46	0.537	0.046	42951	56.57	1.021	0.135
PBD-87	38776	60.15	0.486	0.059	40865	56.99	0.981	0.058
PI-8	51142	75.16	0.675	0.040	49544	72.40	1.094	0.063
PI-14	54216	74.40	0.730	0.032	51657	71.89	1.133	0.077
PI-41	53739	74.41	0.723	0.031	51324	71.87	1.128	0.088
PI-56	55806	74.23	0.775	0.037	52651	71.87	1.168	0.052
SHTF 方程					OCM 方程			
PBD-8	48904	56.01	1.301	0.073	46527	60.37	0.515	0.065
PBD-24	46481	56.40	1.221	0.098	45085	60.62	0.492	0.067
PBD-40	43891	56.54	1.125	0.142	43328	60.58	0.463	0.076
PBD-50	42443	56.65	1.068	0.231	41300	60.72	0.430	0.069
PBD-87	38948	57.36	0.944	0.334	38633	61.32	0.392	0.083
PI-8	54398	71.42	1.359	0.082	50352	76.88	0.534	0.069
PI-14	58201	70.63	1.459	0.067	53281	76.20	0.574	0.050
PI-41	57554	70.66	1.445	0.070	52792	76.20	0.568	0.048
PI-56	60118	70.46	1.529	0.048	54755	76.12	0.605	0.064

① ϵ^* 的单位为 $\text{MPa} \cdot \text{cm}^3/\text{mol}$;② v^* 的单位为 cm^3/mol ;③ $AAD\rho = \frac{1}{N} \sum |\rho_i^{\text{calc}} - \rho_i^{\text{exp}}|/\rho_i^{\text{exp}} \times 100\%$ 。

为了直观反映链结构对分子参数的影响,并简单明了地体现不同状态方程的分子参数的差异,本文以 PBD 为例用图 1~图 3 示出了各方程的分子参数随链结构的变化曲线。

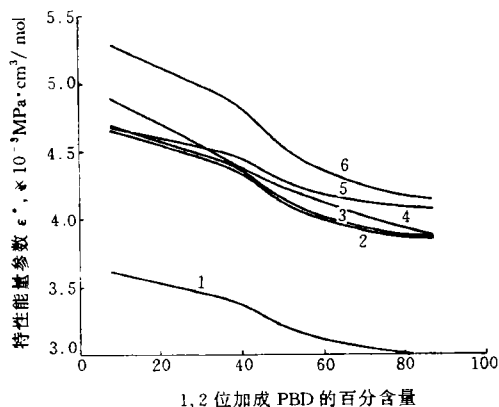


图 1 分子参数随 PBD 链结构变化曲线(ϵ^*)
1—Cell 方程;2—OCM 方程;3—SS 方程;4—SHTF 方程;
5—SHT 方程;6—Flory 方程

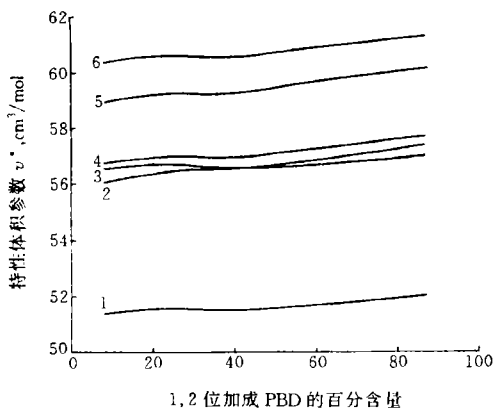


图 2 分子参数随 PBD 链结构变化曲线(v^*)
1—Flory 方程;2—SHTF 方程;3—SHT 方程;
4—Cell 方程;5—SS 方程;6—OCM 方程

5 结论与讨论

本文的计算结果表明,Cell、Flory、SS、SHT、SHTF 和 OCM 这 6 个建立在胞腔基础上的状态方程的分子参数变化规律相同,且规

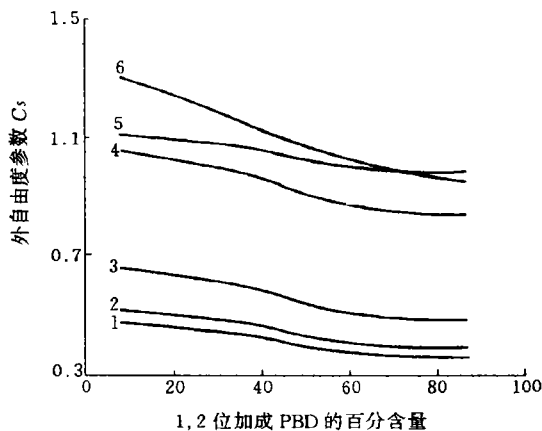


图 3 分子参数随 PBD 链结构变化曲线(C_s)
1—Flory 方程;2—OCM 方程;3—SS 方程;
4—Cell 方程;5—SHT 方程;6—SHTF 方程

律性较好,以 SS 和 SHTF 两个方程略好。对 PBD 和 PI 两种聚合物的 9 个样品的计算精度按 SS、OCM、SHT、Cell、SHTF、Flory 依次变差。这一结果与作者前文得到的结论^[7]基本相符。从表 4 可见,由于各方程理论基础和采用的假设不尽相同,因此,对于同一样品,其特征分子参数亦有差别。除参数 C_s 差别较大外, ϵ^* 和 v^* 数值较接近,说明在描述聚合物分子间力及排斥体积方面,6 个方程较接近。其中,Flory 方程的 ϵ^* 和 v^* 与其他 5 个方程差别较大,这主要是由于晶格能的表达式与其他方程明显不同造成的。本文在确定各方程的分子参数时,为了便于比较,统一取其有效链段数等于重复链节数,而各方程中的有效链段数应为可调参数,这在某种程度上牺牲了方程的一些精度,且对不同方程的影响程度不同。特别是对于 OCM 方程,本文取特征参数 β 为常数 0.2,亦对其精度有一定影响。因此,方程计算精度的优劣顺序与前文^[7]的结构略有不同。本文的重点在于考察各方程分子参数随聚合物微观结构的变化规律,因此这种处理方法是可接受的。

6 参考文献

- 1 Flory P J. J Am Chem Soc, 1965, 86: 1833
- 2 Simha R, Somcynsky T. Macromolecules, 1969, 2: 342~350
- 3 Chongli Zhong, Wenchuan Wang, Huanzhang Lu. Fluid Phase Equilibria, 1993, 86: 137~146
- 4 仲崇立, 汪文川, 卢焕章. 高校化学工程学报, 1993, 7: 289~295
- 5 仲崇立, 韩方煜. 高校化学工程学报, 1994, 3:
- 6 Chongli Zhong, Wenchuan Wang, Huanzhang Lu. Macromolecules, 1994, 27: 660
- 7 仲崇立, 叶庆国. 高分子通报, 1994, (4): 208
- 8 Sanchez I C, Lacombe R H. J Phys Chem, 1976, 80: 2352
- 9 Yi Y X, Zoller P. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1993, 31: 779
- 10 Prigogine I. The Molecular Theory of Solutions. New York: North-holland Amsterdam and Interscience, 1957
- 11 Marquardt D W. J Soc Indust Appl Math, 1963, 11: 131

A Comparison of the Molecular Parameters for Six Cell Theory Equations of State for Polymer Liquids

Zhong Chongli, Ye Qingguo, Wang Lingmei, Chen Xiaoning

(Res. Center for Comp. and Chem. Eng., Qingdao Inst. of Chem. Techol. 266042)

Summary Molecular parameters and their variation regularity with the chain structure for six equations of state, namely Cell, Flory, SS, SHT, SHTF and OCM were compared using Zoller's PVT data for some serial samples of PBD and PI in this work. As a result, some useful conclusions were obtained which are helpful for the understanding of the EOSs.

Key words Cell theory, Equation of State, Molecular parameters, Polymer

(上接第 7 页)

Aromatic Heterocyclic Polymers

Lu Fengcai

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Summary In the past forty years, rapid development of high technology, particularly in aerospace, electronic, mechanical and chemical industries, and subsequently in separation process industries, puts new demands on heat-resistant polymers. Aromatic heterocyclic polymers, which have the ability to withstand high temperature are thermally stable polymers. This paper briefly reviews several important aromatic heterocyclic polymers, namely polyimides, polybenzimidzoles, polybenzoxazoles, polythiodiazoles, polyphenylquinoxalines, polyphenyl-1,2,4-triazines and polyprrolones. Either all or one of them can meet the needs for the above mentioned high technology. It is believed that the research work and applications of these polymers can be continually developed in the future.

Key words Aromatic heterocyclic polymers, Rigid chain, Heat resistant polymers